

Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia

Escola de Engenharia Mauá

Engenharia Química

BEATRIZ MARINS MANIEZO BIANCO

GABRIELA TIE OMASA MATSUZAWA

GIULIANA FERRARI NOGUEIRA

IZABELA MONTANHA PARIZ

Determinação de gasolina adulterada por meio de um sensor capacitivo

São Caetano do Sul

2018

BEATRIZ MARINS MANIEZO BIANCO
GABRIELA TIE OMASA MATSUZAWA
GIULIANA FERRARI NOGUEIRA
IZABELA MONTANHA PARIZ

Determinação de gasolina adulterada por meio de um sensor capacitivo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira Química.

Orientador: Prof. Me. Lincoln Gonçalves Couto

Área de concentração: Engenharia Química

São Caetano do Sul

2018

Bianco, Beatriz Marins Maniezo

Determinação de gasolina adulterada por meio de um sensor capacitivo /
Beatriz Marins Maniezo Bianco, Gabriela Tie Omasa Matsuzawa, Giuliana Ferrari
Nogueira, Izabela Montanha Pariz. — São Caetano do Sul : CEUN-IMT, 2018.

69 p.

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química — Escola de
Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São
Caetano do Sul, 2018. Orientador: Prof. Me. Lincoln Gonçalves Couto

1. Gasolina 2. Sensor Capacitivo 3. Adulteração 4. Fraude I. Matsuzawa,
Gabriela Tie Omasa II. Nogueira, Giuliana Ferrari III. Pariz, Izabela Montanha
IV. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá.
V. Título.

BEATRIZ MARINS MANIEZO BIANCO

GABRIELA TIE OMASA MATSUZAWA

GIULIANA FERRARI NOGUEIRA

IZABELA MONTANHA PARIZ

Determinação de gasolina adulterada por meio de um sensor capacitivo

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira Química.

Banca avaliadora:

Prof. Me. Lincoln Gonçalves Couto
Orientador

Me. Fernando de Almeida Martins
Coorientador

Prof^a. Dra. Juliana Ribeiro Cordeiro
Avaliadora

São Caetano do Sul, 12 de Dezembro de 2018.

*Dedicamos este trabalho para
nossas famílias.*

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer primeiramente a Deus e aos nossos familiares que sempre nos apoiaram e nos motivaram, ao nosso orientador Prof. Me. Lincoln Gonçalves Couto que nos orientou durante todo este trabalho, ao nosso coorientador Me. Fernando de Almeida Martins por todo apoio e por nos auxiliar na construção do sensor, ao Centro de Pesquisas do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia por firmar uma parceria conosco, à Divisão de Eletrônica e Telecomunicações do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia por ter nos oferecido a gasolina E0 e ao Rogério Cassares Pires que fez o nosso protótipo na impressora 3D.

“Sonhos determinam o que você quer. Ação determina o que você conquista.”

Aldo Novak

RESUMO

Desenvolveu-se um sensor capacitivo a fim de detectar a adulteração de gasolina com adição de etanol e água, tendo por finalidade a redução da prática de fraude na comercialização de gasolina não conforme com a especificação de 27 % de etanol na gasolina segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP). O sensor foi composto por duas placas condutivas e um dielétrico, que no caso em estudo era a gasolina. O delta capacitivo medido era transmitido através da plataforma *LoRaWAN*, a qual recebia o sinal do sensor via rádio que possuía conexão com o *Website Smart Campus* do Instituto Mauá de Tecnologia, indicando se a gasolina estava adulterada ou não. Dessa maneira, elaborou-se uma metodologia com a finalidade de gerar uma curva de calibração para o sensor, sendo dividida em duas retas, uma com adulteração por água e a outra por etanol. Assim, obteve-se a porcentagem de adulteração e o delta capacitivo. Realizaram-se análises metodológicas já existentes tais como extração solvente/água e cromatografia gasosa, a fim de compará-las com a metodologia desenvolvida, resultando em um produto que dispunha de vantagens tais como fidelidade, confiabilidade, praticidade e baixo custo. Desse modo, foi possível concluir que o sensor capacitivo além de detectar as fraudes, também apresentou o melhor desempenho e o melhor custo em relação aos métodos analisados.

Palavras-chave: Gasolina. Sensor Capacitivo. Adulteração. Fraude.

ABSTRACT

With the objective of reducing the number of frauds related to selling gasoline that is not in accordance with the National Petroleum Agency (Agência Nacional do Petróleo - ANP) that states gasoline should contain no more than 27 % of ethanol, a detection sensor has been developed aiming the identification of adulteration in gasoline through the addition of water and ethanol. The sensor is comprised of two conductive and one dielectric boards, the latter being gasoline for the purposes of this study. The delta amplitude gets sent through the LoRaWAN platform, which receives the sensor via radio connected to the Website Smart Campus located at the Technology Institute of Mauá to show whether the gasoline is adulterated. Therefore, it was elaborated a methodology so that a calibration curve is emitted to the sensor in two paths: one for adulteration through the addition of water and the other of ethanol. That allowed the percentage of adulteration and the delta to be obtained. Existing methodologies such as solvent/water extraction and gas chromatography were compared to the developed methodology to deliver a product that contains advantages such as loyalty, trust, practicality and low cost. That allowed us to conclude that besides detected frauds, the sensor also presents the best performance and lowest costs when compared to other analyzed methodologies.

Keywords: Gas. Capacitive Sensor. Adulteration. Fraud.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Principais motivações dos autos de infração, em percentual, no Brasil	26
Figura 2 — Distribuição percentual das irregularidades verificadas nas amostras de gasolina não conformes com a especificação	29
Figura 3 — Percentual de autos de infração por não conformidade com as especificações de combustível, em relação ao total de autos de infração lavrados por unidade de federação.....	30
Figura 4 — Estrutura básica de um capacitor	39
Figura 5 — Processo de carregamento	40
Figura 6 — Gráfico do processo de carregamento.....	40
Figura 7 — Processo de descarga	41
Figura 8 — Gráfico do processo de descarga	41
Figura 9 — Diagrama de fase pseudotemário para gasolina-água-etanol equilíbrio líquido-líquido.....	43
Figura 10 — Esquema representativo para a determinação de etanol presente na gasolina pelo método de extração	46
Figura 11 — Percentual de arrecadação tributária de acordo com o tipo de combustível vendido	48
Figura 12 — Sensor Capacitivo	49
Figura 13 — Sensor capacitivo internamente	50
Figura 14 — Visor LED do sensor capacitivo	50
Figura 15 — Botão do dispositivo.....	51
Figura 16 — Parte eletrônica do dispositivo	51
Figura 17 — Frascos com descarte, álcool etílico e gasolina E0	52
Figura 18 — Pisseta com água.....	52

Figura 19 — Certificado da Gasolina Especial BR-E0-R95	53
Figura 20 — Combustíveis	53
Figura 21 — <i>Gateway LoRaWAN</i>	54
Figura 22 — <i>Smart Campus</i> da Mauá	54
Figura 23 — Teste da proveta	55
Figura 24 — Equipamento da cromatografia gasosa	56
Figura 25 — Frascos com as misturas	56
Figura 26 — Dispositivo de detecção	57
Figura 27 — Procedimento de adulteração da gasolina com adição de etanol.....	58
Figura 28 — Procedimento de adulteração da gasolina com adição de água	59
Figura 29 — Algoritmo condicional	61
Figura 30 — Gráfico do percentual de adulteração	63
Figura 31 — Gráfico da curva de calibração da porcentagem volumétrica de etanol em gasolina por cromatografia gasosa.....	63
Figura 32 – Fluxograma das etapas de utilização do aplicativo como fonte de informação ao usuário	67

LISTA DE SÍMBOLOS

Q — Quantidade de carga (medida em Coulomb)

U — Potencial Eletroestático (medido em Volts)

I — Corrente (medida em ampère),

V — Força eletromotriz aplicada (medido em Volts)

R — Resistência (medido em ohm ou Ω)

S — Siemens

L — Comprimento

ρ — Resistividade

a — Área

k — Condutividade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	JUSTIFICATIVA	25
1.2	OBJETIVOS	27
1.2.1	OBJETIVOS PRIMÁRIOS.....	27
1.2.2	OBJETIVOS SECUNDÁRIOS	27
1.3	DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	27
1.4	QUESTÃO CENTRAL DA PESQUISA.....	28
1.5	CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO.....	28
1.6	PANORAMA ECONÔMICO.....	28
1.6.1	MERCADO	29
1.6.2	OPORTUNIDADES	30
2	Revisão da literatura	31
2.1	GASOLINA	31
2.1.1	GASOLINA DO TIPO A.....	31
2.1.2	GASOLINA TIPO C	32
2.1.3	GASOLINA TIPO C – PREMIUM	34
2.1.4	GASOLINA ADITIVADA.....	34
2.1.5	ADULTERAÇÃO DA GASOLINA	35
2.2	ETANOL	35
2.2.1	ETANOL HIDRATADO (ETANOL COMUM).....	36
2.2.2	ETANOL ANIDRO (ETANOL NA GASOLINA)	36
2.2.3	ETANOL ADITIVADO.....	37
2.2.4	ETANOL ADULTERADO.....	38
2.3	CAPACITÂNCIA, CAPACITOR E SENSOR CAPACITIVO	38
2.4	CONDUTIVIDADE	42
2.5	SISTEMA TERNÁRIO	43
2.6	CROMATOGRAFIA GASOSA.....	44
2.7	EXTRAÇÃO SOLVENTE/ÁGUA	45
2.8	PERDA NA ARRECADAÇÃO FISCAL DEVIDO AÇÕES FRAUDULENTAS ...	47

3	Materiais e métodos	49
3.1	MATERIAIS	49
3.2	METODOLOGIA	56
3.2.1	CONSTRUÇÃO DO SENSOR CAPACITIVO	56
3.2.2	CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR CAPACITIVO	58
3.2.3	PREPARO DAS AMOSTRAS	58
3.2.4	EXTRAÇÃO SOLVENTE/ÁGUA.....	59
3.2.5	CROMATOGRAFIA GASOSA	60
4	Resultados e discussão	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR CAPACITIVO	61
4.2	CROMATOGRAFIA GASOSA.....	63
5	Conclusões	65
6	PROPOSTAS FUTURAS	66
	REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

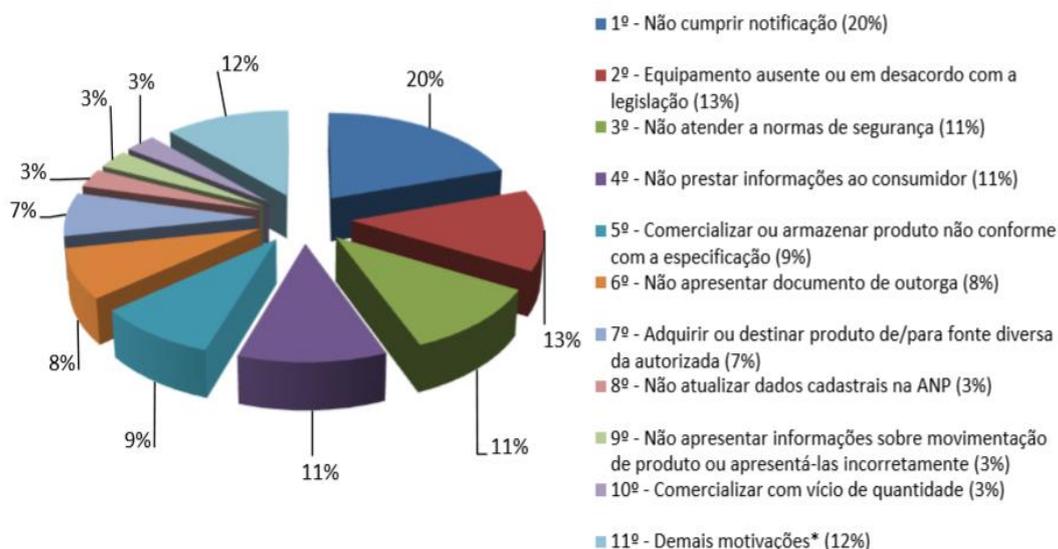
Uma ação de grande ocorrência realizada por diversos distribuidores de combustível é a adulteração da gasolina. Segundo Takeshita (2006), a abertura de mercado depois de quase meio século de monopólio, agravada pela diminuição do subsídio ao álcool anidro e hidratado e a liberação da importação de solventes, tornou os custos destes significativamente inferiores aos custos da gasolina, além da elevada cobrança de impostos como ICMS, CIDE, PIS e COFINS, sobre o valor da mesma. Por esses motivos, as práticas de fraudes são altas, e essas atitudes imorais possuem consequências negativas para os veículos movidos à gasolina, para o meio ambiente, além de prejuízos na arrecadação de impostos e uma concorrência injusta.

Este trabalho consiste no estudo da detecção de adulteração de gasolina através de um sensor capacitivo.

1.1 JUSTIFICATIVA

Devido às práticas ilícitas, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), juntamente com outros órgãos como Procon, Ministério Público e Polícia, fiscalizam e monitoram a qualidade dos combustíveis nos postos, trabalhando em conjunto com os cidadãos através de denúncias e queixas na Agência Nacional do Petróleo (ANP). Se os combustíveis não estiverem dentro das especificações físico-químicas determinadas pela Agência, a mesma pode autuar ou interditar o estabelecimento. Segundo Duailibe (2012, p.2), ex-diretor da ANP, “A fiscalização tem papel fundamental na atuação da ANP, pois é a expressão da regulação pela qual o Estado intervém visando a coibir ou prevenir atos que contrariem o interesse coletivo. A fiscalização é a principal interface da Agência com a sociedade”. Analisando o gráfico das principais motivações de autuação, sendo visto na Figura 1 a seguir, durante o ano de 2017, percebe-se que 9 % das autuações ocorreram devido à comercialização de combustíveis em não conformidade com a especificação.

Figura 1 — Principais motivações dos autos de infração, em percentual, no Brasil



FONTE: Boletim Fiscalização do Abastecimento em Notícias, 2017, p. 9.¹

Apesar da existência de fiscalização, a erradicação de postos irregulares não é cem por cento eficaz, pois a quantidade de fiscais é baixa para atender o grande volume de distribuidores, além da não constância de inspeções. Sendo assim, o último recurso para evitar a utilização de gasolina adulterada seria que os próprios consumidores finais solicitassem aos postos de combustíveis o teste da proveta, ato ao qual o estabelecimento não pode se recusar a fazer.

Para evitar o problema de abastecer com gasolina adulterada sem que ocorra a necessidade da realização do teste da proveta por parte do consumidor, esse trabalho estudou a eficácia de um sensor capacitivo, viável economicamente, capaz de detectar facilmente o problema em questão e fornecer informação instantânea do combustível fora de especificação para o consumidor e, assim, evitar que o veículo seja abastecido de maneira inadequada.

¹ Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/boletins-anp/2396-boletim-fiscalizacao-do-abastecimento-em-noticias> (Edição nº13 - Balanço Anual de 2017)

1.2 OBJETIVOS

A pesquisa desenvolvida nesse trabalho tem objetivos principais e secundários.

1.2.1 OBJETIVOS PRIMÁRIOS

O objetivo principal deste trabalho é:

- a) Detectar a adulteração da gasolina, através de um sensor capacitivo, e assim informar ao consumidor se a gasolina abastecida em seu veículo está adulterada ou não.

1.2.2 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS

Os objetivos secundários deste trabalho são:

- a) Realizar a análise técnica de cromatografia gasosa e a extração de solvente/água a fim de comparar com o método do sensor capacitivo;
- b) Facilitar a fiscalização em relação à adulteração de combustíveis.

1.3 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

O consumidor abastece seu veículo em diversos postos de gasolina espalhados pela cidade, no entanto não tem a garantia de que o combustível que está consumindo esteja dentro dos padrões de qualidade regulamentados pela ANP, que diz desde 2015 que o combustível brasileiro pode conter um limite de até 27 % de etanol em sua composição. As consequências de não atender a regulamentação nacional vão de aspectos ambientais e econômicos à deterioração de partes mecânicas do veículo. A deterioração ocorre quando o limite permitido é ultrapassado fazendo com que dentro do motor de combustão interna haja uma mistura “pobre” de ar/combustível e conseqüentemente acarretando em falhas de funcionamento do motor, menor dirigibilidade, diminuição do poder calorífico da gasolina, entupimento da bomba de gasolina, corrosão do sistema de injeção e perda de desempenho do veículo.

A finalidade deste trabalho é encontrar uma maneira de fácil detecção dos principais adulterantes utilizados por postos e distribuidoras de combustível. Dentre as formas de adulteração mais utilizadas, pode-se citar a adição de água e/ou etanol, seguida pela adição de solventes.

1.4 QUESTÃO CENTRAL DA PESQUISA

A questão central da pesquisa é:

Há possibilidade de se detectar a gasolina adulterada, de forma viável economicamente por um sensor capacitivo?

1.5 CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO

O trabalho oferece uma solução utilizando conceitos de engenharia química, com auxílio do Centro de Pesquisas do Instituto Mauá de Tecnologia, para detecção de gasolina adulterada por meio de um sensor capacitivo, viável economicamente.

O conteúdo deste trabalho também pode ser utilizado como modelo para análises e estudos futuros do mesmo gênero, por exemplo, a detecção de adulteração em etanol.

1.6 PANORAMA ECONÔMICO

Um estudo sobre o crescimento da demanda de gasolina para o ano de 2025 realizado pelo NovaCana², mostrou que as tendências de mercado são gerenciadas, de um lado, pela expectativa de escassez do petróleo que vem inovando com o desenvolvimento de tecnologias poupadoras de combustível e, por outro lado, a evolução econômica acelerada de países em desenvolvimento com grandes índices populacionais.

A pesquisa indicou que previsões de crescimento se tornam mais complexas quando se consideram aspectos socioculturais específicos. Tem-se como exemplo os EUA, onde o carro não é utilizado só como um meio de transporte, mas também como símbolo de “status”.

² A NovaCana é o maior veículo de comunicação do setor sucroenergético do Brasil.

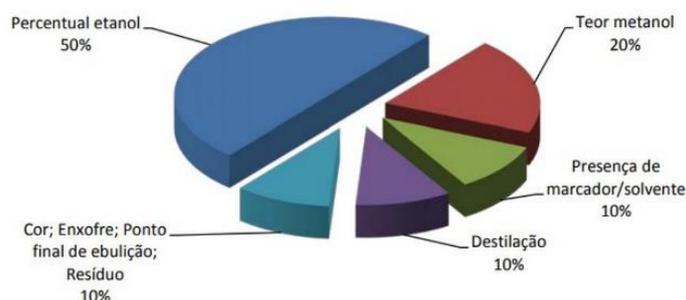
Segundo o NovaCana, “Neste país, após 6 anos de disponibilidade (a partir de 1999), o modelo híbrido gasolina-eletricidade, que assegura um aumento de eficiência de 30 % a 40 % no dispêndio de gasolina, não alcançou o nível de 1 % do mercado de compactos.” Ainda, de acordo com o NovaCana, com essas dificuldades o National Energy Information Center (NEIC) dos EUA presumiu um aumento da demanda mundial de gasolina de 48 % de 2005 para 2025, podendo variar aproximadamente 5 % para mais ou para menos.

Esse estudo mostrou que o consumo mundial de gasolina no ano de 2006 foi de 1,22 trilhões de litros voltados para combustível de veículos leves, e de acordo com o NEIC a expectativa de aumento da demanda de combustíveis para veículos leves é muito maior do que para outros derivados de petróleo, portanto, como referência para 2025, assumisse a demanda de 1,7 trilhões de litros de combustíveis para veículos leves.

1.6.1 MERCADO

Estudos recentes comprovam que metade dos casos de adulteração de gasolina são referentes à adição de etanol acima da quantidade permitida por lei (27 %) como mostrado na Figura 2, e a outra metade refere-se a mistura de metanol no etanol que será adicionado à gasolina, há também a adição de solventes, elementos que prejudicam muito o motor do veículo.

Figura 2 — Distribuição percentual das irregularidades verificadas nas amostras de gasolina não conformes com a especificação



Fonte: SIGI-WEB, 2018.³

³ Disponível em: <https://www.kbb.com.br/detalhes-noticia/17porcento-postos-querem-te-roubar/?ID=785>

Como pode ser observado no gráfico a seguir, Figura 3, o maior percentual de infrações por gasolinas não conforme ocorrem no Espírito Santo seguidas por São Paulo e Rio de Janeiro, desta forma tornando a região Sudeste a maior na lista dos estados onde ocorrem o não cumprimento da lei.

Figura 3 — Percentual de autos de infração por não conformidade com as especificações de combustível, em relação ao total de autos de infração lavrados por unidade de federação



Fonte: SIGI-WEB, 2018.⁴

A crescente alta no preço de combustível pode ser considerada também um dos fatores do aumento nos índices de adulteração, uma vez que o intuito de adulterar a gasolina é aumentar o rendimento e o lucro da mesma com relação ao preço que se paga no litro do combustível conforme.

1.6.2 OPORTUNIDADES

Oportunidade de desenvolver um produto economicamente viável, eficiente e prático a fim de reduzir as fraudes de postos de combustíveis, fazendo com que o consumidor não seja prejudicado com essa prática indevida.

⁴ Disponível em: <https://www.kbb.com.br/detalhes-noticia/17porcento-postos-querem-te-roubar/?ID=785>

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 GASOLINA

Segundo Elaine Vosniak Takeshita (2006), a gasolina é um derivado do petróleo formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos líquidos, inflamáveis e voláteis, podendo apresentar também em pequenas quantidades produtos oxigenados. Uma grande parte destes hidrocarbonetos é constituída por moléculas que contêm em torno de 4 a 12 átomos de carbono. Em sua composição ainda é possível encontrar compostos oxigenados, de enxofre, de nitrogênio e até alguns metais, todos em concentrações consideravelmente baixas. A faixa de destilação de gasolina automotiva varia em torno de 30 a 220°C e suas especificações são regulamentadas pela ANP.

Com o desenvolvimento da indústria automobilística, houve um crescimento na produção de gasolina e conseqüentemente a melhoria dos processos de transformação e refino. Melhorar a transformação de frações pesadas indica um aumento de rendimento total do produto em relação ao petróleo, nota-se que este rendimento é alcançado através de diversas técnicas, dentre elas o emprego de catalisadores, aumentando assim o volume de hidrocarbonetos leves.

No cenário nacional encontram-se quatro tipos de gasolina automotiva que são comercializadas, são elas: gasolina A, gasolina comum ou tipo C, comum aditivada e Premium.

2.1.1 GASOLINA DO TIPO A

Gasolina tipo A, mais conhecida como gasolina pura, é a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Não possui álcool etílico anidro em sua composição. O álcool etílico anidro é adicionado nas bases das distribuidoras. Esta gasolina não é, portanto, comercializada diretamente ao consumidor final.

2.1.2 GASOLINA TIPO C

Gasolina tipo C é a gasolina comum que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos revendedores e utilizada em automóveis. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à gasolina tipo A. A porcentagem de álcool anidro especificado pela ANP, atualmente, para ser adicionado à gasolina tipo A deve ser de 27 %V. Cabe esclarecer, também, que o álcool etílico anidro (que é adicionado à gasolina tipo A) não é o mesmo que se utiliza para veículos movidos a álcool. Este é o álcool etílico hidratado.

A coloração desta é amarela. Segundo a Resolução ANP N°40/2013 a gasolina comum pode conter em sua composição um teor máximo de enxofre de até 50 ppm, além de alguns tipos de contaminantes como: metano (MÁX 0,5 % em volume), chumbo (MÁX 5 mg.L⁻¹) e fósforo (MÁX 1,3 mg.L⁻¹).

De acordo com a Portaria ANP nº 309 de 27/12/2001, no Brasil, as especificações da gasolina automotiva, tipo C, são especificadas através do Regulamento Técnico nº 5/2001, fornecidas pela Tabela 1.

Tabela 1 — Especificações da gasolina automotiva tipo C

Características	Especificação	Importância do Controle	Normas
Cor e Aspecto (se isento de corantes)	De incolor a amarelada, límpido e isento de impurezas.	Indica presença de contaminantes ou à oxidação de compostos instáveis. Materiais em suspensão reduzem a vida útil dos filtros de combustível e prejudicam o funcionamento do motor.	NBR 7148, ASTM D1298
% AEAC (% Vol.)	25 % ± 1 %	A adição de álcool altera a octanagem da gasolina e a emissão de poluentes.	NBR 13992
Massa Específica (kg/m³, 20°C)	Anotar Faixa típica-740 e 776	Indica possíveis adulterações, com produtos mais leves ou mais pesados.	NBR 7148, NBR 14065, D1298, D4052
Destilação (°C)		Mede as características de volatilidade da gasolina.	NBR 9619, D86
10 % evaporado, máx.	65,0		
50 % evaporado, máx.	80,0		
90 % evaporado	190,0-145,0		
PFE, máx	220,0		
Resíduo, % vol máx.	2,0		
MON, mín.	82,0	Indica a capacidade do combustível resistir à detonação.	MB 457, D2700
IAD	87,0	Mede o desempenho real da gasolina, pois é a média entre MON (octanagem e condições severas) e o RON (condições suaves).	MB 457, D2700, D2699
Pressão de Vapor a 37,8°C, kPa máx	69,0	Avalia a tendência da gasolina de evaporar-se. Deve ser adequada para garantir a partida fácil do motor e não interromper a passagem do combustível ao sistema de alimentação.	NBR 4149, NBR14156, D4953, D519, D5191, D5482
Goma, mg/ 100 mL máx.	5	Indica a formação de goma em função da reação natural entre olefinas, ar e calor. Pode provocar depósitos e obstruções.	NBR 14525, D381
Período de Indução a 100°C, minutos	360	Indica o período de vida útil da gasolina durante a estocagem.	NBR 14478, D525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	1	Verifica a tendência à corrosão nas partes metálicas do motor.	NBR 14359, D130
Enxofre, % massa máx.	0,10	Ação corrosiva no motor, deterioração do óleo lubrificante, formação e emissão de gases tóxicos.	NBR 6563, NBR14533, D1266, D54, D4294, D3120, D2622
Benzeno, % vol máx.	1,0	Composto cancerígeno.	D3606, D6277, D5443, D3237
Chumbo, g/L máx.	0,005	Possui elevada toxidez e é um envenenador dos catalisadores utilizados nos conversores catalíticos.	-
Hidrocarbonetos, % vol		Controlar emissões atmosféricas e inibir adição de solventes.	MB 424, D1319
Aromáticos, máx	45		
Olefinicos, máx	30		

FONTE: Portaria ANP nº 309, 2001.⁵

⁵ Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/89520/226279.pdf?sequence=1>

2.1.3 GASOLINA TIPO C – PREMIUM

É uma gasolina que apresenta uma formulação especial. Tem maior octanagem e, portanto, maior resistência à detonação (processo de combustão supersônica em que a energia liberada na zona inicial de reação propaga-se através do material na forma de uma onda de choque. Esta onda de choque comprime as moléculas do material, elevando sua temperatura até o ponto de ignição.), que a gasolina comum. Também contém álcool etílico anidro em sua composição na proporção de 25 % (admite-se tolerância de 1 % para mais ou para menos). Foi desenvolvida pela Petrobrás para atender os veículos nacionais e importados com altas taxas de compressão e alto desempenho que tenham a recomendação do fabricante de utilizar um combustível com elevada resistência à detonação.

2.1.4 GASOLINA ADITIVADA

De acordo com Marcos Thadeu G. Lobo, membro da Distribuidora Petrobrás, a gasolina aditivada é uma gasolina onde é adicionado um pacote de aditivos multifuncionais que tem como principal vantagem as características detergentes-dispersantes. Com isto, minimiza-se a formação de depósitos nos carburadores e nos bicos injetores, bem como no coletor de admissão e nas hastes das válvulas de admissão. Isto reduz o intervalo de limpeza dos bicos injetores e carburadores além de maior segurança como, por exemplo, reduzir a probabilidade de falha em uma ultrapassagem, o que poderia provocar um acidente. Esta gasolina deve ter um corante para se diferenciar da gasolina tipo C (comum). A da Petrobrás, denominada BR-Supra, apresenta cor verde. Um ponto deve ser ressaltado para que a gasolina aditivada tenha eficiência: deve ser usada continuamente.

2.1.5 ADULTERAÇÃO DA GASOLINA

A adulteração da gasolina se dá pela adição de substâncias que modificam a composição da gasolina. Segundo a Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e de Lubrificantes (Fecombustíveis), as formas de adulteração são:

- **Adição de álcool acima do especificado pela ANP:** É acrescentado mais álcool à gasolina, tornando-a mais barata. Isso faz com que o rendimento do combustível caia, e o consumidor acaba comprando álcool pelo preço da gasolina;
- **Adição de solvente:** O solvente é um derivado da nafta, mesmo produto do qual a gasolina é produzida. Por ter menor tributação, é adicionado à gasolina, causando danos nos motores dos veículos;
- **Adição de óleo diesel:** O óleo diesel é menos tributado que a gasolina, tornando-a mais barata. Ele danifica o motor, já que é mais pesado e sua queima não é completa;
- **Combustíveis sem qualidade:** Combustíveis que podem estar adulterados por negligência ou erros operacionais, como por exemplo, infiltração de água nos tanques dos postos de combustíveis, resultando em uma maior taxa de água no combustível, tirando-o da especificação determinada pela ANP e conseqüentemente gerando problemas no motor dos automóveis.

2.2 ETANOL

Segundo o Novacana, o etanol vem sendo utilizado com combustível desde 1938 quando um decreto presidencial tornou obrigatória a mistura de álcool anidro à gasolina, atualmente estipulada em 27 %. Como álcool puro (etanol hidratado), o combustível está no mercado desde 1979, quando foi lançado o primeiro carro a álcool.

Também estudaremos neste trabalho, os dois tipos de etanol, o hidratado e o anidro, como principal componente para adulteração.

2.2.1 ETANOL HIDRATADO (ETANOL COMUM)

O etanol hidratado é mais conhecido como etanol comum, ou apenas etanol. Para ser vendido, o álcool precisa cumprir uma série de pré-requisitos, chamados de especificações, estabelecidos pela ANP. Entre as especificações, consta que ele precisa ser límpido, transparente, isento de impurezas, com graduação alcoólica entre 95,1 % e 96 %, pH aparente neutro, e com uma tolerância extremamente pequena de minerais e metais como ferro, sódio e cobre. Agentes comerciais que descumpram esses quesitos podem sofrer sanções administrativas ou pecuniárias (multa).

Até hoje, o Brasil é o único país que utiliza o etanol hidratado como combustível, o E100 (100 % etanol, embora também haja água na mistura). Por ser produzido nacionalmente e ter baixo custo, o preço do etanol é sempre menor que o da gasolina. Nos períodos de entressafra da cana-de-açúcar, intervalo em que o produto não é colhido, o que acontece no verão e meses próximos, o etanol fica mais caro, pois a oferta do produto é menor. No ano de 2018, o etanol é mais viável economicamente uma vez que seu preço é em média 30% mais barato em relação à gasolina.

2.2.2 ETANOL ANIDRO (ETANOL NA GASOLINA)

Além do álcool comum, o etanol também está presente como combustível em sua mistura com a gasolina. O etanol misturado é o etanol anidro, etanol com graduação alcoólica próxima a 100 %. Além do uso combustível, o etanol anidro também tem grande utilidade industrial, estando presente em solventes, tintas e aerossóis.

A legislação sobre a especificação do produto é a mesma do álcool hidratado: Regulamento Técnico ANP nº3/2011, anexo da Resolução ANP Nº7 de 9 de fevereiro de 2011. Uma grande diferença entre os dois é na coloração. Para ser diferenciado facilmente, é obrigatória a adição de um corante laranja no álcool anidro. Em relação à sua graduação alcoólica, o álcool anidro precisa ter no mínimo 99,6 % de álcool puro.

A presença do álcool anidro na gasolina aumenta o número da octanagem do combustível (resistência a detonação não controlada), aumentando o tempo de vida útil do motor e gerando maior potência. Outras vantagens é a diminuição da emissão dos

gases de efeito estufa e outros poluentes, pois a queima de etanol gera menos CO₂ e NO_x, além de ser um combustível renovável que reabsorve o CO₂, e a diminuição dos custos, sendo que o país tem uma alta capacidade de produção de etanol e precisa importar gasolina para atender todo o mercado interno. Até 27 %, o etanol pode ser misturado à gasolina sem a necessidade de nenhum ajuste no motor. Essa porcentagem também é adição obrigatória de etanol anidro na gasolina no nosso país.

2.2.3 ETANOL ADITIVADO

Outra opção de combustível é o álcool hidratado aditivado. O produto segue o mesmo princípio da gasolina aditivada: é o combustível comum com adição de substâncias que melhoram sua qualidade.

No caso do álcool, uma das grandes vantagens do combustível aditivado é a melhora de sua lubrificação. A taxa de água presente no álcool hidratado faz com que sua capacidade lubrificante seja menor que a do álcool anidro, o que pode reduzir o tempo de vida útil do motor. Com a adição de lubrificantes, essa deficiência é minimizada. Outra vantagem do etanol aditivado é relação ao rendimento, que melhora cerca de 3 % em relação ao álcool comum.

Com um preço em média 7 % mais caro que o álcool comum, o etanol aditivado pode ser mais viável economicamente por consumir menos combustível na mesma distância rodada. Isso depende muito de cada veículo e da variação do preço entre esses combustíveis, sendo recomendável que se teste e calcule o rendimento dos dois para saber qual deles fica mais em conta.

Combustíveis aditivados precisam utilizar os aditivos permitidos pela regulamentação da ANP, sendo necessário também um relatório com as melhoras que justificam seu selo de aditivado. O combustível também é submetido às especificações da Agência, devendo seguir os mesmos critérios dos combustíveis comuns.

2.2.4 ETANOL ADULTERADO

A adição intencional de substâncias proibidas ou em quantidades ilícitas ao etanol caracteriza o chamado etanol adulterado. Essa prática ocorre para tornar o combustível mais barato, dando mais lucro aos comerciantes.

Segundo NovaCana, uma das formas mais comuns de adulteração é misturar álcool anidro com água e vender como etanol hidratado. Essa adulteração é chamada de álcool molhado, e é vantajosa ao comerciante por ele pagar menos impostos na compra do produto. Uma das formas do cliente perceber a adulteração é através da coloração do etanol comum, que precisa ser transparente. Coloração laranja constitui um forte indício de que o combustível está adulterado.

Entre os principais prejuízos que isso causa ao automóvel, estão os resíduos em bicos injetores e válvulas, nas velas de ignição e na câmara de combustão, a perda de potência, o aumento de consumo e a batida de pinos. Isso ocorre devido a água que é usada na adulteração é contaminada com íons e após a queima esses íons formam sais insolúveis no motor. Essa prática também pode causar um enorme malefício ao meio ambiente. Combustíveis adulterados podem ter, entre outras substâncias, altas doses de metanol, solvente industrial altamente tóxico, cujo limite no etanol poder ser de no máximo 1 %.

O órgão responsável pela fiscalização e aplicação de penalidade quanto à adulteração dos combustíveis é a ANP, que pode aplicar multa aos agentes econômicos responsáveis pela adulteração. Outra penalidade possível é a obrigação do reprocessamento do combustível, que deverá ser refeito até atender as normas de qualidade. Combustíveis fora das especificações não são necessariamente combustíveis adulterados, sendo essa classificação aplicada somente quando à intencionalidade de adulteração.

2.3 CAPACITÂNCIA, CAPACITOR E SENSOR CAPACITIVO

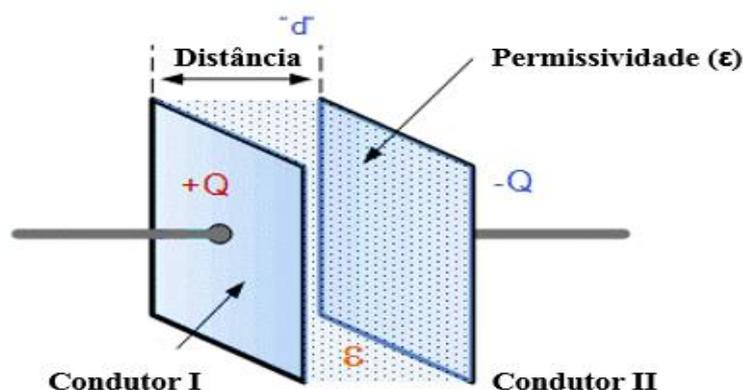
Capacitância é uma grandeza elétrica de um capacitor, sendo Farad sua unidade e medida pela seguinte fórmula:

$$C = q/U \quad (1)$$

Capacitor é um dispositivo eletrônico utilizado para armazenar energia elétrica retornando-a sempre que preciso ao circuito.

Compõe-se por dois condutores com carga $+Q$ e $-Q$, respectivamente, resultando em uma diferença de potencial, com um dielétrico (isolante elétrico) entre eles. A Figura 4 a seguir mostra a estrutura de um capacitor.

Figura 4 — Estrutura básica de um capacitor



FONTE: Quora, 2018.⁶

Um circuito de corrente contínua, ou circuito C.C. (em inglês, *Direct Current*, D.C.), é um circuito em que todas as resistências são constantes e as fontes de tensão têm força eletromotriz constante. Quando um capacitor é conectado a esse circuito, há dois processos que ocorrem em condições específicas. Segundo Ratakonda, da *Universidad St. Mary's College of Engineering and Technology* (2018) os processos são:

- **Carregamento:** Capacitor conectado a uma fonte de alimentação C.C. e a corrente (i_C) flui através do circuito. Ambas as placas recebem cargas iguais e opostas, e uma diferença de potencial crescente (V_C) é criada enquanto o capacitor está carregando. Uma vez que a tensão nos terminais do capacitor, é igual à tensão da fonte de alimentação, ou seja, $V_C = V$, o capacitor está totalmente carregado, como mostrado nas Figuras 5 e 6 a seguir.

⁶ Disponível em: <https://www.quora.com/What-happens-when-DC-current-passes-through-a-capacitor>

Figura 5 — Processo de carregamento

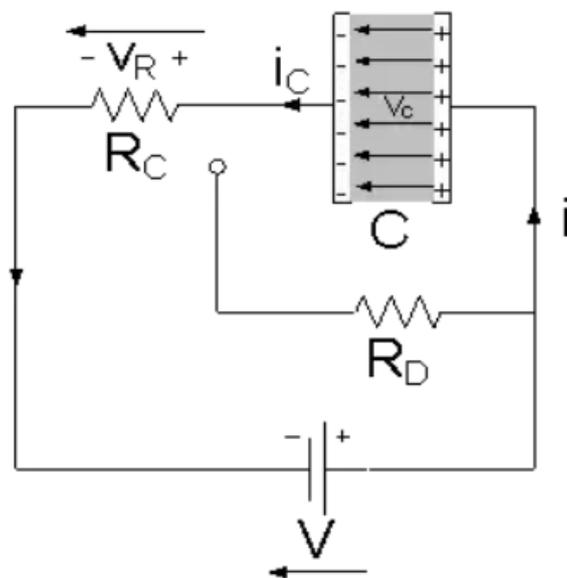
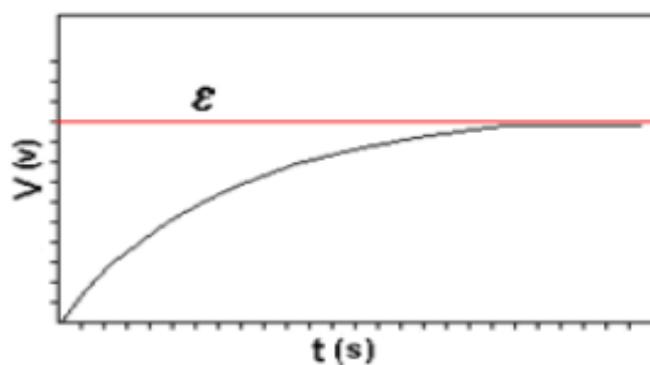
FONTE: Quora, 2018.⁷

Figura 6 — Gráfico do processo de carregamento



FONTE: As autoras, 2018.

⁷ Disponível em: <https://www.quora.com/What-happens-when-DC-current-passes-through-a-capacitor>

- **Descarga:** Uma vez que a fase de carga tenha terminado, nenhuma corrente mais flui através dele. A tensão V_c em um capacitor não pode carregar continuamente. Quando o capacitor é desconectado da fonte de alimentação, o capacitor está descarregando através do resistor R_D e a tensão entre as placas cai para 0, $V_c = 0$. As Figura 7 e 8 a seguir ilustram a fase de descarga.

Figura 7 — Processo de descarga

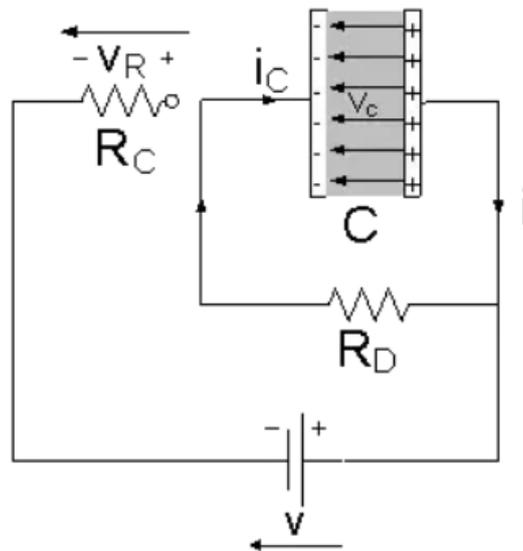
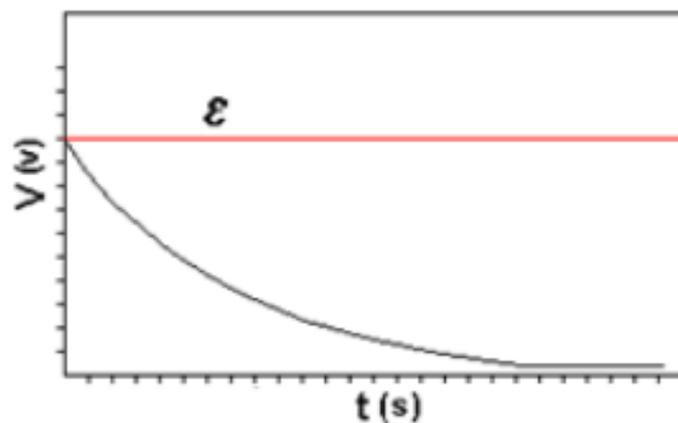
FONTE: Quora, 2018.⁸

Figura 8 — Gráfico do processo de descarga



FONTE: As autoras, 2018.

⁸ Disponível em: <https://www.quora.com/What-happens-when-DC-current-passes-through-a-capacitor>

A operação de um sensor capacitivo ocorre de forma similar ao capacitor. A diferença se encontra na variação da capacitância do sensor de acordo com a distância presente entre o material a ser detectado e a superfície de leitura do sensor. Além disso, através da captação de materiais condutivos ou dielétricos, podem ocorrer mudanças na capacitância do sensor. As alterações nos resultados capacitivos representam variações no sinal elétrico emitido pelo dispositivo.

2.4 CONDUTIVIDADE

A lei de Ohm estabelece que uma corrente (Ampère), que flui através de um condutor, é diretamente proporcional à força eletromotriz aplicada (Volt) e inversamente proporcional à resistência (Ohm ou Ω) do condutor segundo a equação:

$$I = VR \quad (2)$$

O inverso da resistência é chamado de condutância, com unidade $1/\Omega$ que recebeu o nome de Siemens. A resistência de uma amostra de um material homogêneo, é representada pela equação:

$$R = \rho(L/a) \quad (3)$$

onde L é dado em m, a em m^2 e ρ em $\Omega \times m$. Porém, na prática, ρ é expressa em $\Omega \times cm$. Da mesma forma que o inverso da resistência é a condutância, o inverso da resistividade é a condutividade, com unidade indicada por $S \times m^{-1}$ ou $S \times cm^{-1}$.

Dependendo da condutividade, um material pode ser classificado como:

- Condutor \rightarrow $k = 10^7 - 10^6 \text{ S/m}$
- Semicondutor \rightarrow $k = 10^6 - 10^{-8} \text{ S/m}$
- Isolante \rightarrow $k = 10^{-8} - 10^{-16} \text{ S/m}$
- Supercondutor \rightarrow $k = \infty$

Na região “a” em vermelho a água, etanol e gasolina estão miscíveis. É possível observar que o máximo de água em massa é aproximadamente 20 % com quase 75 % de etanol e 5 % de gasolina. Com isso pode-se afirmar que misturas com mais de 60 % de gasolina não é possível coexistir mais do que aproximadamente 3 % de água.

2.6 CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia representa um processo físico de separação de componentes, constituídos em duas fases (móvel e estacionária). A primeira delas pode ser do tipo, gasosa, líquida ou um fluido supercrítico, já a segunda encontra-se no estado sólido ou líquido. O processo ocorre através da afinidade dos componentes, existem aqueles que interagem melhor com a fase estacionária e aqueles que possuem uma maior afinidade com a fase móvel.

A técnica ocorre da seguinte maneira, a fase móvel passa sobre a fase estacionária arrastando consigo os componentes da mistura com quem possui melhor interação. Existem quatro tipos principais de cromatografia, são elas: cromatografia em papel, cromatografia em camada delgada, cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência. A escolha do tipo adequado de cromatografia depende do material que deverá ser isolado.

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica com poder de resolução excelente, possibilitando a análise de várias substâncias em uma mesma amostra. Dependendo do tipo de substância a ser analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de 10-12g do composto mL⁻¹ de solução. Essa sensibilidade permite que pequenas quantidades de amostra possam ser analisadas. (Peres, 2002).

A fase estacionária é um material sólido ou líquido, que permite a separação da mistura por um processo químico ou físico. Quando a fase estacionária é um líquido o mesmo deve ser pouco volátil e estar recoberto por um suporte sólido, a separação das substâncias presentes na amostra ocorre devido as diferenças de volatilidade e solubilidade.

Para a fase móvel utiliza-se um gás, intitulado gás de arraste, que irá conduzir a amostra no interior da coluna de separação até o detector, onde os compostos separados serão detectados. Normalmente os gases utilizados na fase móvel são: hidrogênio, hélio, argônio e nitrogênio.

Para que ocorra a identificação das substâncias, existem detectores na coluna que transformam as variações na composição do gás em sinais elétricos, há diversos tipos de detectores e cada um deles é empregado de acordo com os compostos que se deseja detectar, alguns deles são: detector de condutividade térmica (DCT), usado para compostos orgânicos, inorgânicos e derivados de petróleo, detector de ionização de chama (DIC), utilizado somente para compostos orgânicos com baixa sensibilidade para formaldeído e ácido fórmico, detector de captura de elétrons (DCE), usado principalmente na detecção de pesticidas e drogas e detector fotométrico de chama (DFC), apresenta alta estabilidade para compostos sulfurados e fosforados.

2.7 EXTRAÇÃO SOLVENTE/ÁGUA

A análise de extração solvente/água, conhecida popularmente como *teste da proveta* é um dos métodos utilizados para a determinação da quantidade de etanol presente na gasolina.

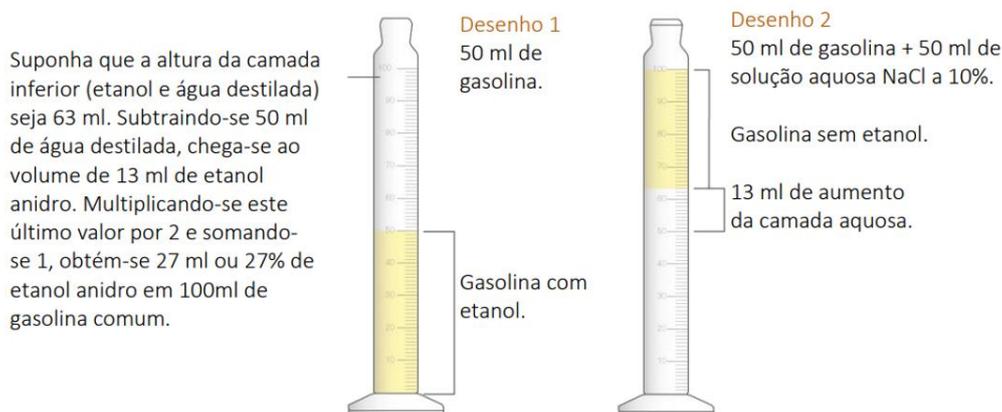
O método consiste basicamente na adição de 50 mL da amostra de gasolina a ser analisada e 50 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) a 10 % em uma proveta de 100 mL. É necessário a adição de NaCl, pois sua função é desfazer a emulsão após a agitação. Feito isso, deve-se tapar a proveta, homogeneizar o líquido e em seguida deixá-lo repousar por cerca de 10 minutos. O cloreto de sódio tem basicamente a função de potencializar a retirada do álcool da gasolina, isso ocorre porque há um aumento na polaridade do solvente (água), uma vez que tanto o cloreto de sódio quanto a água são substâncias polares, formando então uma mistura altamente polarizada e desta forma tornando o ensaio mais eficaz, no entanto sua utilização não é obrigatória para que a análise ocorra.

Dito isto, o que será observado na proveta é um aumento de volume na parte inferior (água mais álcool) e na parte superior a gasolina pura (sem a porcentagem de álcool), caso este aumento calculado atinja um valor superior a 27 %, significa que o combustível analisado possui um teor de etanol acima do que o permitido pelos padrões da ANP.

Para determinação da quantidade de etanol presente na gasolina, segue-se um roteiro de cálculos que definirão o percentual de etanol contido na amostra a ser analisada. Esse

roteiro está descrito a seguir, na Figura 10, de maneira a tornar clara sua interpretação e visualização.

Figura 10 — Esquema representativo para a determinação de etanol presente na gasolina pelo método de extração



FONTE: Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis ANP, 6ª Edição.¹¹

Inicialmente o álcool se mistura com a gasolina, pois sua cadeia carbônica apolar permite que interações por Forças de London ocorram tornando miscível ao meio. O álcool presente na gasolina também possui o poder de miscibilidade na água devido às ligações de hidrogênio, o que acarreta na separação do álcool da gasolina, essas mesmas ligações de hidrogênio são as responsáveis pelo fenômeno de contração volumétrica, que é observado na extração solvente/água, como estas interações possuem uma interação mais forte, há uma diminuição da distância entre uma molécula e outra e conseqüentemente a diminuição do volume total da solução. Desta forma é possível observar na realização do teste que adição de 50 mL de solução aquosa de cloreto de sódio e 50 mL de gasolina, não resulta em uma solução final com volume de 100 mL, por

11

Disponível

em:

http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/cartilhas/Cartilha_Posto_Revendedor_de_Combustiveis_6a_e_d.pdf

isso que o cálculo é realizado com a fase orgânica, fase superior, pois não ocorre a contração volumétrica.

2.8 PERDA NA ARRECADAÇÃO FISCAL DEVIDO AÇÕES FRAUDULENTAS

Uma pesquisa feita pela Fundação Getúlio Vargas (FGV), realizada no ano de 2017, indica que 4,8 bilhões de reais são sonegados anualmente no setor de combustíveis.

Essa sonegação tem efeito considerável nos cofres públicos uma vez que a comercialização de combustíveis se encontra em primeira posição no setor de arrecadação de todos os estados do Brasil, tendo uma quantia estimada no valor de 134 bilhões/ano.

Ao longo de toda a cadeia de produção de combustíveis há um enorme caminho a ser percorrido, desde sua saída da refinaria até a entrada no tanque dos veículos. Pode-se dizer que metade do preço da gasolina refere-se somente ao pagamento de tributos, tributos estes que são responsáveis por estimular a prática de fraudes e também de sonegação. Estima-se que valores referentes a sonegação de impostos fiquem em torno dos bilhões a cada ano.

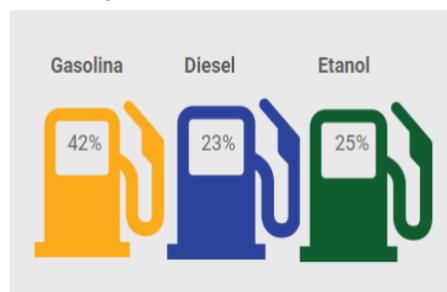
“Os índices de sonegação/inadimplência neste segmento atingem R\$ 4,8 bilhões ao ano. Além disso, temos R\$ 60 bilhões inscritos na dívida ativa”, explica o diretor de planejamento estratégico da Plural, Helvio Rebeschini.

Além de questões tributárias, ocorrem também problemas na economia, uma vez que empresas que pagam seus tributos corretamente encontram dificuldade significativa ao se deparar com a concorrência desleal.

O setor pleiteia a monofasia tributária, ou seja, a cobrança de um valor unificado em todo o País, concentrado no primeiro elo da cadeia: produção e importação. Isso porque há uma enorme variação de alíquotas de ICMS entre os Estados. No etanol, por exemplo, elas variam entre 12% e 17%; já na gasolina, de 25% a 34%. (Papp e Pereira, 2018).

A Figura 11 abaixo, refere-se ao peso dos impostos de acordo com o tipo de combustível comercializado.

Figura 11 — Percentual de arrecadação tributária de acordo com o tipo de combustível vendido



FONTE: Fecombustíveis, 2018.

Também de acordo com Hélio Rebeschini, "Se em 5 % da gasolina do País fosse utilizada uma mistura de 50% de etanol em vez de 27 %, R\$ 1,25 bilhão deixaria de entrar nos cofres públicos".

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O Centro de Pesquisas do Instituto Mauá de Tecnologia criou o sensor capacitivo mostrado nas Figuras 12, 13 e 14.

Figura 12 — Sensor Capacitivo



FONTE: As autoras, 2018.

Figura 13 — Sensor capacitivo internamente



FONTE: As autoras, 2018.

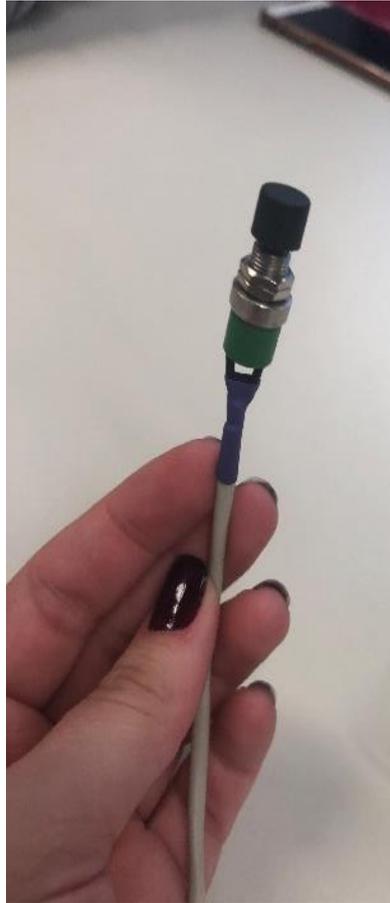
Figura 14 — Visor LED do sensor capacitivo



FONTE: As autoras, 2018.

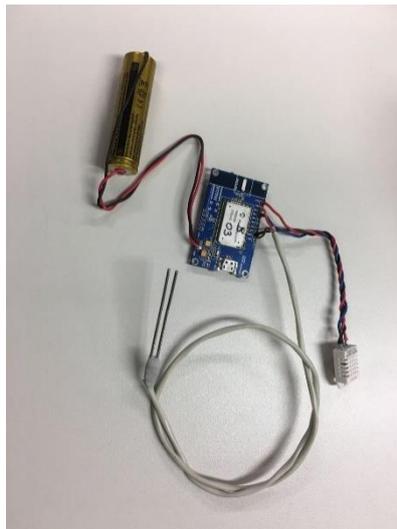
O sensor possui um botão para medição, uma placa eletrônica, uma bateria, um sensor de capacitância e um sensor de temperatura mostrados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 — Botão do dispositivo



FONTE: As autoras, 2018.

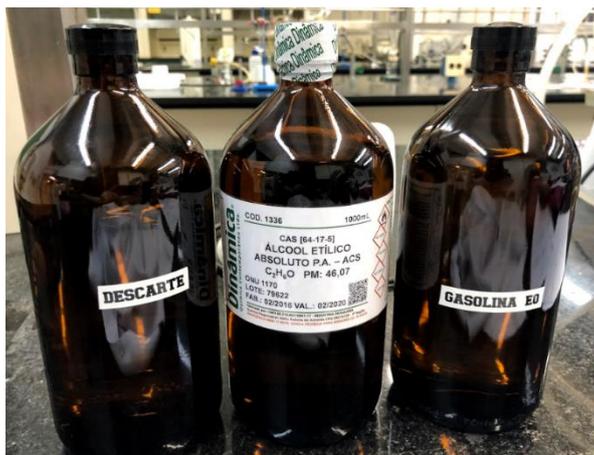
Figura 16 — Parte eletrônica do dispositivo



FONTE: As autoras, 2018.

Para realização das soluções, foram utilizadas gasolina especial BR-E0-R95, álcool etílico absoluto e água, mostrados nas Figuras 17 e 18.

Figura 17 — Frascos com descarte, álcool etílico e gasolina E0



FONTE: As autoras, 2018.

Figura 18 — Pisseta com água



FONTE: As autoras, 2018.

A seguir, tem-se o certificado da gasolina especial BR-E0-R95 que foi fornecida pela Divisão de Veículos e Motores do Instituto Mauá de Tecnologia, visto na Figura 19.

Figura 19 — Certificado da Gasolina Especial BR-E0-R95

marcelo novo br
4239.3184

PETROBRAS

RELEBIDA
Prof: *OLTECUB*
Data: *02/03/18*

Número: 0360-18 S
CÓPIA

CERTIFICADO DE ENSAIO Código: 620020

Produto: GASOLINA ESPECIAL BR-E0-R95

Local de Amostragem: OL TECUB
Data/ hora Amostragem: 07/02/18 16:00
Data/ hora Recebimento: 07/02/18 16:30

Laboratório: HRSOCOTOP
Endereço: Pça. Sábão Caixa de A. Ltda nº1
Cidade: S. P.
Telefone: SAC-0800-789001 Fax: (0XX13) 3328-4221

Característica	Método	Resultado	Unidade
NUMERO DE OCTANO MOTOR	D 5100	84,8	vol
NUMERO DE OCTANO PESQUISA	D 5050	84,8	vol
PRESSÃO DE VAPORES A 37,8 GC	D 5191	87,7	vol
DENSIDADE RELATIVA A 15°C	D 4052	0,7488	vol
DENSIDADE RELATIVA A 20°C	D 4052	0,7419	vol
ENXOFRE TOTAL	D 5453	33,0	mg/kg
PONTO INICIAL DE EBULIÇÃO	D 86	33,5	grau C
10% EVAPORADOS	D 86	33,0	grau C
50% EVAPORADOS	D 86	87,9	grau C
80% EVAPORADOS	D 86	133,4	grau C
EVAPORADO A 110 GC	D 86	25,5	% volume
EVAPORADO A 110 GC	D 86	81,6	% volume
EVAPORADO A 150 GC	D 86	83,5	% volume
EVAPORADO A 180 GC	D 86	97,9	% volume
PONTO FINAL DE EBULIÇÃO	D 86	190,6	grau C
PERDA DA DESTILAÇÃO	D 86	3,0	% volume
RESÍDUO DA DESTILAÇÃO	D 86	1,0	% volume
80% EVAPORADOS	D 86	129,8	grau C
SOMA ATUAL LAVADA	D 381	1	mg/100 mL
SOMA ATUAL NÃO LAVADA	D 381	1	mg/100 mL
BENZENO	D 3606	0,20	% volume
ETANOL ANIDRO COMBUSTÍVEL	NBR 13092	0	% volume
PERÍODO DE INDUÇÃO A 100 GC	D 525	>720	min
AROMÁTICOS	N 2377	36,00	% volume
OLEFINICOS	N 2377	-0,88	% volume
SATURADOS	N 2377	60,12	% volume

APROVADO
20/03/18

Data de Emissão: 15/02/2018 09:01:30 Página: 1 de 2

Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada. Este certificado só pode ser reproduzido integralmente com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.

Certificado assinado digitalmente pelo responsável:
Cleber Gonçalves Ferreira
CRQ: 04 200 025

FONTE: As autoras, 2018.

As análises foram realizadas com gasolinas de determinados postos de combustíveis e com outras misturas, tais como gasolina com etanol anidro, com etanol hidratado e adulterada, além de etanol hidratado e água, mostradas respectivamente na Figura 20.

Figura 20 — Combustíveis



FONTE: As autoras, 2018.

O *Gateway LoRaWAN* utilizado para transmitir os dados e o *Smart Campus* da Mauá onde aparece os resultados podem ser vistos nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Figura 21 — *Gateway LoRaWAN*



FONTE: As autoras, 2018.

Figura 22 — *Smart Campus* da Mauá



FONTE: As autoras, 2018.

Para a realização do método extração solvente/água, mais conhecido como teste da proveta, foi utilizado uma proveta com tampa, gasolina dos postos de combustíveis e água, mostrada na Figura 23.

Figura 23 — Teste da proveta



FONTE: As autoras, 2018.

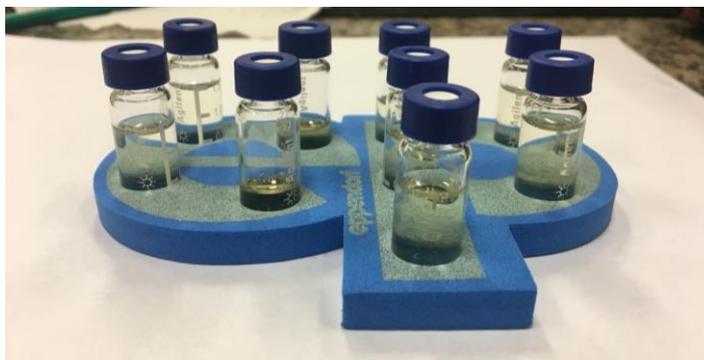
Além disso, foi realizado o método da cromatografia gasosa, pelo equipamento GC-MS em um sistema constituído de cromatógrafo a gás modelo 7890A, Detector Seletivo de Massas (MSD) modelo 5975C e amostrador automático modelo CombiPal GC-80, marca *Agilent Technologies* (Santa Clara, CA, USA), utilizando para aquisição de dados o *software* MSD ChemStation, versão E.02.0.1431. O equipamento e os frascos com as misturas podem ser vistos nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

Figura 24 — Equipamento da cromatografia gasosa



FONTE: As autoras, 2018.

Figura 25 — Frascos com as misturas



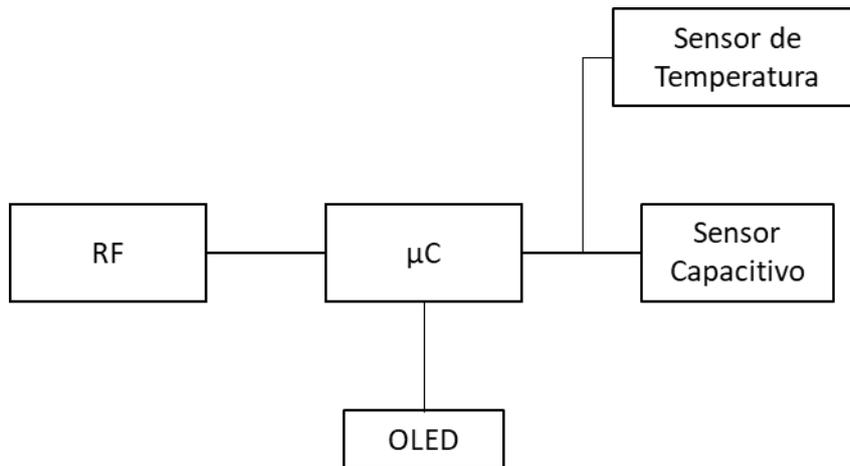
FONTE: As autoras, 2018.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 CONSTRUÇÃO DO SENSOR CAPACITIVO

O sensor capacitivo foi construído através do dispositivo representado pelo diagrama de blocos da Figura 26.

Figura 26 — Dispositivo de detecção



FONTE: As autoras, 2018.

Como citado no Capítulo 2, foi desenvolvido um dispositivo capaz de detectar as faixas de adulteração da gasolina. Este dispositivo foi constituído por uma placa microcontrolada tendo presente um sensor capacitivo e um sensor de temperatura com transmissão via radiofrequência (RF).

Além disso, foi implementado um botão que ao ser acionado emite um sinal para um display de OLED (organic light-emitting diode), que informa tanto a variação da temperatura, quanto a variação de capacitância entre os valores máximo e mínimo aferidos pelo sensor capacitivo desenvolvido.

A plataforma desenvolvida pelo Centro de Pesquisas recebe o sinal via rádio *LoRa* (long range) segundo o protocolo *LoRaWAN* (É uma rede de longa distância e de grande alcance) a qual era conectada com o *Website Smart Campus*. Como a característica de diferenciação entre as misturas é a capacidade de isolamento elétrico dos meios em questão, isto é, a propriedade dielétrica de cada combustível, a medição foi realizada pela variação dos valores de capacitância aferidos entre os polos do sensor quando inserido nos diferentes fluidos combustíveis, sendo este sensor, por sua vez, definido como um sensor tipo capacitivo, o qual possui uma tela que indica esta variação do delta da capacitância aferida, a curva do mesmo, a temperatura do fluido e a resposta da presença ou ausência de adulteração da gasolina.

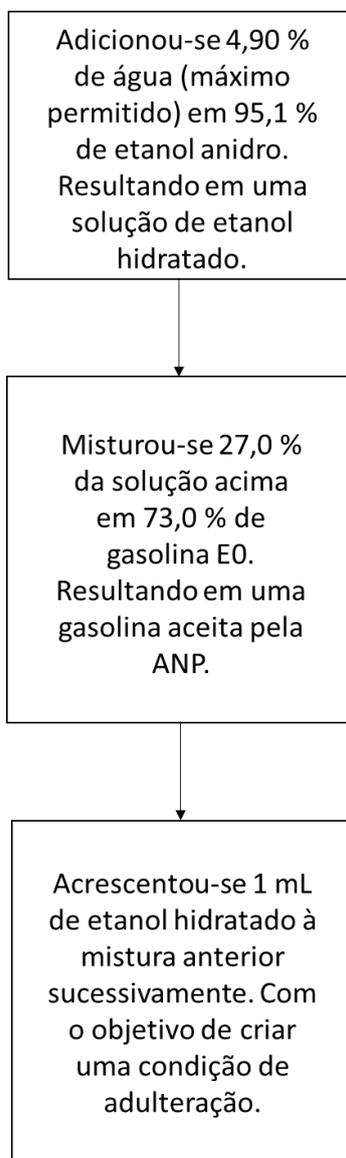
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR CAPACITIVO

Após a construção do sensor capacitivo, utilizou-se o *Software "Node-RED"* com o propósito de criar o algoritmo condicional obtido através dos testes feitos com as amostras. Tal algoritmo serve para descrever a lógica que o sensor utiliza para determinar as faixas do meio onde o sensor se encontra.

3.2.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

- Gasolina adulterada com etanol é mostrado na Figura 27.

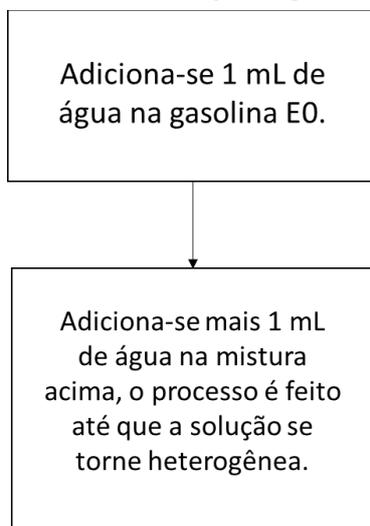
Figura 27 — Procedimento de adulteração da gasolina com adição de etanol



FONTE: As autoras, 2018.

- Gasolina adulterada com água é mostrado na Figura 28.

Figura 28 — Procedimento de adulteração da gasolina com adição de água



FONTE: As autoras, 2018.

3.2.4 EXTRAÇÃO SOLVENTE/ÁGUA

Para a realização desse método utilizou-se uma proveta de 100 mL na qual foi adicionada 50 mL de gasolina e 50 mL de água de torneira. A mistura de hidrocarbonetos da gasolina e do etanol é uma mistura homogênea de fácil separação devido à pequena região apolar das moléculas de etanol proporcionando uma fraca interação. Com a adição de água em maior proporção as ligações de hidrogênio, formadas entre as moléculas de etanol e água, por serem mais fortes do que as forças de London forçam a extração do etanol dos hidrocarbonetos da gasolina, tornando a mistura um sistema bifásico. Após esse procedimento tampou-se a proveta e inverteu a mesma por diversas vezes para completar a extração do etanol presente na fase orgânica para a fase aquosa. Deixou-se a proveta em uma superfície plana por alguns minutos com o propósito de ocorrer toda a separação entre as duas fases, e observou-se que houve uma contração volumétrica do etanol com a água no volume total, pois há ocupação de espaços vazios existentes entre as moléculas de etanol. Isso ocorre devido as moléculas de água serem pequenas e permitirem mais interações por ligações de hidrogênio.

Por fim realizou-se a leitura da fase orgânica por ser mais confiável, uma vez que essa não sofreu a contração volumétrica e calculou-se a porcentagem do etanol presente na gasolina, segundo a Equação 4.

$$\% \text{ Etanol} = \left[\frac{(\text{Volume}_{\text{Gasolina Total}} - \text{Volume}_{\text{Fase Orgânica}}) \times 100}{\text{Volume}_{\text{Gasolina Total}}} \right] \quad (4)$$

3.2.5 CROMATOGRAFIA GASOSA

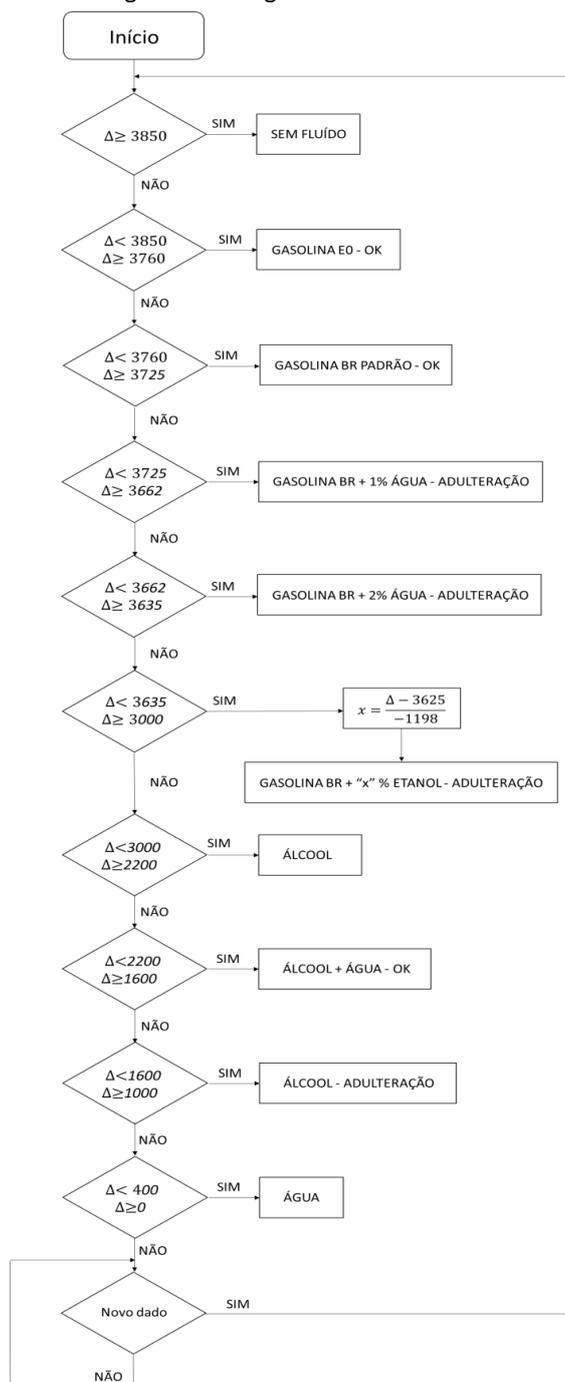
Realizou-se a técnica de cromatografia gasosa com o intuito de analisar a substância etanol presente na gasolina. A fase estacionária em estudo é polar e, por esse motivo, o etanol interagiu com a mesma por apresentar uma maior característica polar, tendo o tempo de retenção elevado e, conseqüentemente, a gasolina com propriedade apolar foi arrastada pela fase móvel. Por fim, leu-se cada um dos componentes presentes e foi possível identificar os picos (áreas) que eram sempre dados no mesmo tempo de retenção. Assim, observou-se que quanto maior a porcentagem em volume de etanol, maior o pico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR CAPACITIVO

Através das amostras testadas pelo sensor capacitivo foi possível criar um modelo matemático através de um algoritmo condicional conforme indicado na Figura 29.

Figura 29 — Algoritmo condicional



FONTE: As autoras, 2018.

A seguir, tem-se o código do algoritmo condicional mostrado na Figura 29.

```

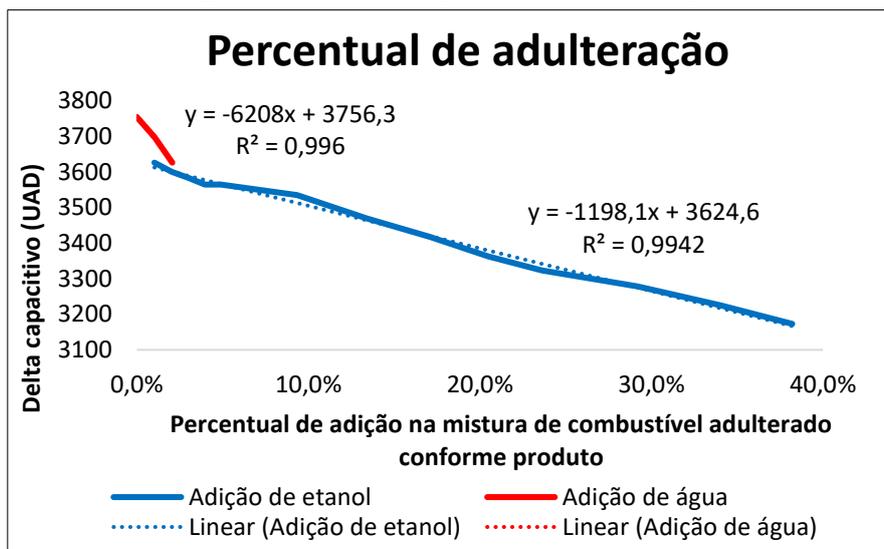
context.global.n--;
context.global.data[context.global.n] = msg.payload;

delta = context.global.data[1];
cor = context.global.data[0];
if (delta >= 3850)
{msg.payload = "SENSOR SEM FLUIDO"}
  else if (delta < 3850 & delta >= 3760)
{msg.payload = "GAS. E0 - OK"}
else if (delta < 3760 & delta >= 3725)
{msg.payload = "GAS. BR PADRAO - OK -"}
else if (delta < 3725 & delta >= 3662)
{msg.payload = "GAS. BR + 1% agua - *ADULTERACAO*"}
else if (delta < 3662 & delta >= 3635) {
msg.payload = "GAS. BR + 2% agua - *ADULTERACAO*"
}
else if (delta < 3635 & delta >= 3000) {x = (delta-3625)/-
1198; msg.payload = "GASOLINA BR + " + x.toFixed(1) + " %
DE ALCOOL - *ADULTERACAO*"}
else if (delta < 3000 & delta >= 2200)
{msg.payload = "ALCOOL"}
else if (delta < 2200 & delta >= 1600)
{msg.payload = "ALCOOL + H2O - OK"}
else if ( delta < 1600 & delta >= 1000)
{msg.payload = "ALCOOL - *ADULTERACAO*"}
else if ( delta < 400 & delta >= 0)
{msg.payload = "ÁGUA"}
else
{msg.payload = "COMB ADULTERADO"}
return msg;

```

Plotou-se o gráfico representado pela Figura 30 a partir dos testes realizados com as amostras descritas no item Preparo das Amostras. Tendo em vista que se adulterou a gasolina adicionando até 2 mL de água, uma vez que a partir disso, a mistura se tornou heterogênea, e como visto no triângulo ternário a porcentagem total de água na mistura chegou-se a 3,2 %. Obteve-se então a linearização da reta seguida de sua equação. Além disso, para a adulteração com etanol, obteve-se vários pontos com a finalidade de se plotar um gráfico e determinar a função entre os dados avaliados.

Figura 30 — Gráfico do percentual de adulteração

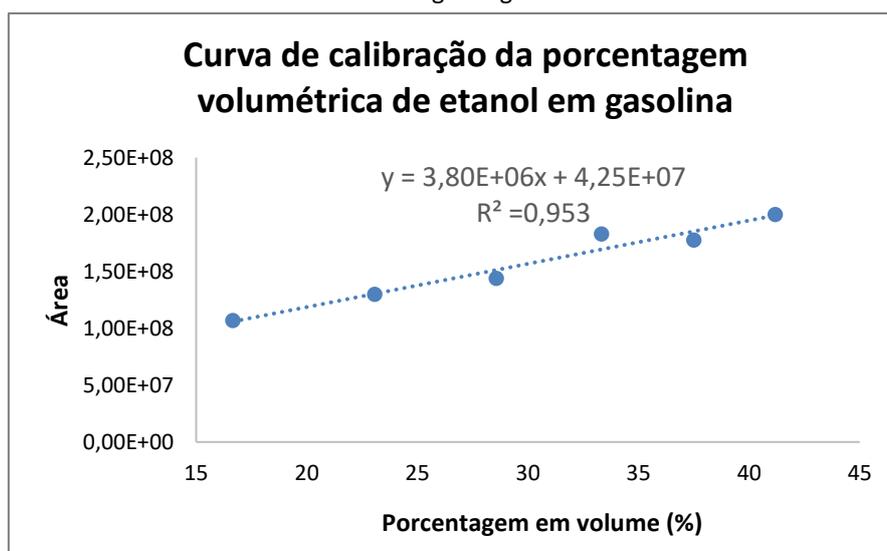


FONTE: As autoras, 2018.

4.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

O teste realizado em cromatografia gasosa, que tinha por finalidade comparar com o sensor capacitivo, resultou na Figura 31. A mesma é composta por diferentes porcentagens em volume de etanol presente na gasolina dentro do padrão permitido e pelas áreas dos picos formados através dos dados do cromatógrafo.

Figura 31 — Gráfico da curva de calibração da porcentagem volumétrica de etanol em gasolina por cromatografia gasosa



FONTE: As autoras, 2018.

Através do gráfico foi possível observar que, por consequência da área e das porcentagens serem diretamente proporcionais, formou-se uma reta. Desse modo, qualquer mistura de gasolina que fosse analisada posteriormente e não se encaixasse na reta seria considerada adulterada.

A análise foi feita em duplicata, porém a segunda medição não foi utilizada para efeito de comparação, pois devido a perfuração dos frascos na primeira medição, os mesmos ficaram expostos, permitindo a evaporação da gasolina presente nas misturas e comprometendo consideravelmente os dados obtidos. Sendo assim, a segunda medição não era confiável para ser utilizada no gráfico da Figura 31.

5 CONCLUSÕES

Concluiu-se que foi possível criar um sensor capacitivo a fim de detectar a adulteração da gasolina, sendo capaz de informar em *real time* ao consumidor se a gasolina abastecida em seu veículo está adulterada ou não. Com o dispositivo, também é possível facilitar a fiscalização dos postos de combustíveis em relação às fraudes.

Por fim, verificou-se que o sensor capacitivo é mais vantajoso em relação aos métodos estudados, uma vez que possui fidelidade, praticidade, confiabilidade, robustez e menor custo.

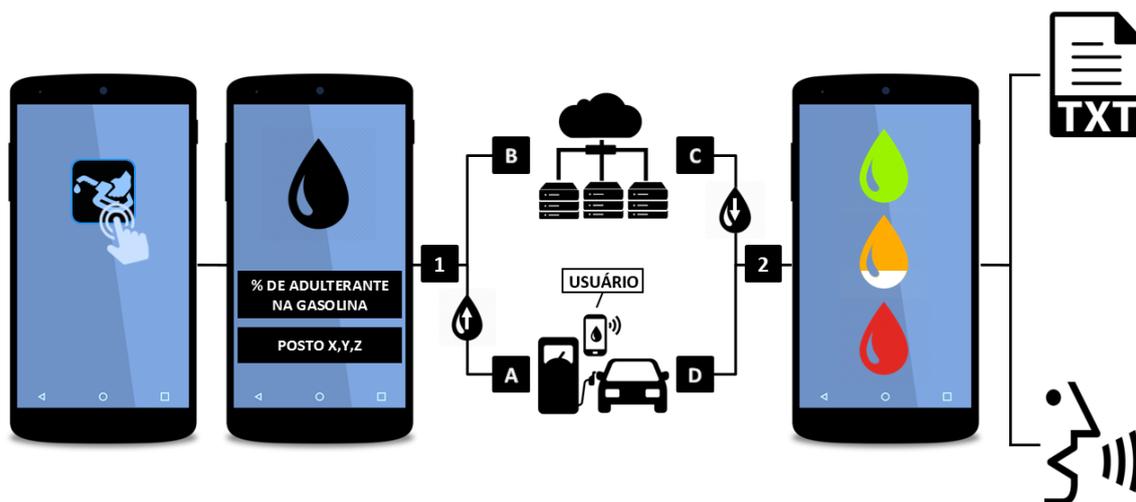
6 PROPOSTAS FUTURAS

Além do estudo realizado, propõem-se melhorias futuras, tais como: verificar a adulteração de gasolina com outros solventes orgânicos como, por exemplo, o metanol, utilizar outros tipos de combustíveis como dielétrico, adicionar um sensor de cor ao dispositivo, instalar o sensor diretamente no tanque do carro informando a resposta no painel ou através de em um aplicativo no celular.

Para que a informação seja transmitida ao usuário, por exemplo, sugeriu-se o uso de um aplicativo de celular com o intuito de especificar ao consumidor, que faz uso do equipamento (sensor) em seu veículo, a qualidade do combustível que está sendo abastecido no seu carro em tempo real.

De um modo geral, para demonstrar o funcionamento do aplicativo, desde a captação de dados e envio de informações para a nuvem, até a mensagem de gasolina conforme ou não ao usuário, elaborou-se um fluxograma indicado na Figura 32 abaixo, ilustrando cada etapa do processo de aquisição de dados.

Figura 32 — Fluxograma das etapas de utilização do aplicativo como fonte de informação ao usuário



FONTE: As autoras, 2018.

É importante salientar que a principal função do aplicativo é de identificar, verificar e validar as informações por ele captadas quando comparadas com as regulamentações vigentes no período.

De maneira simplificada, o processo ocorre da seguinte maneira, na primeira etapa (A) o consumidor direciona-se ao posto de combustível para abastecer seu veículo, acessa o aplicativo instalado em seu celular. Ao entrar em contato com o sensor acoplado ao tanque do carro a gasolina é amostrada e verificada, então um relatório de dados sobre as condições em que se encontram esta gasolina é gerado naquele exato momento. Feito isto, as informações geradas passam por uma análise e posterior comparação com os dados armazenados anteriormente na nuvem (etapas B e C). Finalmente na última etapa do processo (etapa D), o usuário visualizará na tela de seu celular o percentual de adulterante que consta na gasolina, recebendo a seguinte mensagem: A gasolina está “OK” ou “NÃO OK”.

REFERÊNCIAS

ANP. **Agência Nacional do Petróleo**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 04 abr. 2018.

DUAILIBE. A.K. **Fiscalização em notícias**. Disponível em <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Fiscalizacao_do_Abastecimento_em_Noticias/Boletim_Fiscalizacao_do_Abastecimento_em_Noticias_No01-2012.pdf>. Acesso em: 06 abr. 2018.

FECOMBUSTÍVEIS. **Federação Nacional Do Comércio De Combustíveis e Lubrificantes**. Disponível em: <<http://www.fecombustiveis.org.br/>>. Acesso em: 15 mai. 2018.

FECOMBUSTÍVEIS. **Federação Nacional Do Comércio De Combustíveis e Lubrificantes**. Disponível em: <<http://www.fecombustiveis.org.br/clipping/fraudes-e-sonegacao-de-combustiveis-em-debate/>>. Acesso em: 04 dez. 2018.

LOBO G.MT. 2002. **Tudo sobre gasolina**. Disponível em: <<https://www.grupocultivar.com.br/artigos/tudo-sobre-gasolina>>. Acesso em: 19 mai. 2018.

METTLER TOLEDO. **A Guide to conductivity measurement**. [S.l.]: [s.n.]. 2013. 6 p.

NOVACANA. **Aplicações e usos do etanol** <<https://www.novacana.com/etanol/aplicacoes>>. Acesso em: 02 jun. 2018.

NOVACANA. **Carga tributária complexa estimula sonegação e fraude no setor de combustíveis**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/impostos/carga-tributaria-complexa-estimula-sonegacao-fraude-setor-combustiveis-070518>>. Acesso em: 04 dez. 2018.

NOVACANA. **Maior desafio no combate a fraudes no setor de combustíveis é ousadia dos criminosos**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/mercado/abastecimento/desafio-combate-fraudes-setor-combustiveis-ousadia-criminosos-070518>>. Acesso em: 04 dez. 2018.

NOVACANA. **Projeção da demanda de gasolina e mercado potencial do etanol**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/projecao-demanda-gasolina-mercado-potencial>>. Acesso em: 07 set. 2018.

NOVACANA. **Tipos de etanol combustível.** Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/tipos-combustivel/>>. Acesso em: 02 jun. 2018.

PERES T.B. **Noções básicas de cromatografia.** São Paulo, SP: [s.n.]. 2002. 3p.

RATAKONDA. **What happens when DC current passes through a capacitor?** Disponível em: <<https://www.quora.com/What-happens-when-DC-current-passes-through-a-capacitor.>> Acesso em: 25 mai. 2018.

TAKESHITA E.V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos.** Florianópolis, SC: [s.n.]. 2006. 133 p.